

## 明細書

主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー、および樹脂組成物

### 技術分野

本発明は、例えば、エンジニアプラスチックに代表される組成物の構成材料として利用される新規な主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー、及びこれを含む樹脂組成物に関する。

### 背景技術

プラスチックは、安定かつ工業生産可能な有機素材として、様々な応用がなされてきた。

特に、いわゆるエンジニアプラスチックと呼ばれるプラスチックは、ポリエチレンやポリスチレン等の一般的なプラスチックとは異なり、機械的強度や耐熱性に優れて、金属材料の代替ができるようなプラスチックである。近年では、すぐれた機能素材として産業のあらゆる場面で活用されている。エンジニアプラスチックの中で、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテルなどは、汎用エンジニアプラスチックと呼ばれ、手ごろな性能を有し、価格も安いため、産業での使用量が多い。

これら以外の、並外れた機械的強度や耐熱性を有するものが特殊エンジニアプラスチックないしはスーパーエンジニアプラスチックと呼ばれるものであり、価格や成形性の関係で用途は限られている。

特殊エンジニアプラスチックには、ポリイミド系、ポリサルフォン系、全芳香族ポリエステル系、液晶性ポリエステル、ポリケトン系、シアネート系、ポリフェニレンスルフィド系等がある。

エンジニアリングプラスチックの中でも、ポリケトン系は、主鎖にケトン基を有するポリマーである。主要なものは、ポリエーテルケトン（以下PEKと略）、ポリエーテルエーテルケトン（以下PEEKと略）、ポリエーテルケトンケトン（以下PEKKと略）、その複合としてポリアリルエーテルケトン、脂肪族ポリケトン等がある。

ポリアリルエーテルケトンには、射出成型可能な耐熱性ポリマーであるが、剛直なケトン基と柔軟なエーテル結合の比率がポリマーの耐熱性を決定する要因である。また、ケトン基の比率が高いPEKやPEEKは耐熱性が高く、熱変形温度は、300℃から350℃程度、連続使用温度は200℃から260℃であり、熱可塑性を有するプラスチックの中では、最も優れた耐熱性を有する。PEEKは、融点が334℃であり、高い耐加水分解性、耐薬品性、耐放射線性、難燃性を有し、航空機、原子力発電、コンピュータ等の電子機器、ケーブル被覆材、コネクタ、自動車エンジン周辺部品、熱水ポンプハウジング等に使われている。PEKは、PEEKより耐熱性、耐薬品性、難燃性、耐放射線性が高く、原子力発電や航空機関連部品に使われている。

しかし、これらは、高価なモノマーを原料としているため、コストダウンの余地が少なく将来的にも大型市場を形成することは難しいと予想される。

主鎖に芳香環を含む縮合系エンジニアプラスチックは、従来から二官能基間の縮合反応によって合成されてきたが、近年では大環状化合物の開環重合や脱水素直接重合などの新しい手法による合成が相次いで報告されている。

また、一方で、分子内に芳香環を含まないポリケトンいわゆる脂肪族ポリケトン類も注目されている。シェル石油社で開発・製造された脂肪族ポリケトン（商品名「カリロン（Caliron）」）は、分子内に芳香環を含まず、原料の安い、エチレンなどオレフィンとCOを原料としているため、特殊エンジニアプラスチックであっても、利用拡大が望める。用途としては、包装、容器、電気部材、電子部品、自動車部材、建築素材、ギヤ、摺動特性部品、接着剤、繊維等の分野で注目を浴びている。

現在、脂肪族ポリケトン類は、エチレンやプロピレンなどのオレフィンと一酸化炭素をパラジウム、ニッケル、コバルトなどの金属錯体を触媒にして共重合させるという手法で主に合成されている（例えば、United States Patent 4835250参照）。

しかしながら、これらの金属錯体の合成は極めて困難を伴うのが現状である。例えば、C. Bianchini et al., *Macromolecules* 32, 4183-4193 (1999) には、パラジウム錯体の合成法が開示され

ている。

しかし、上記合成には5ステップ以上もの複雑な反応過程を経る必要があるといった問題がある。このように、安定な脂肪族ポリケトン類を合成する技術は、未だ開発途上段階である。

一方で、脂肪族ポリケトン類の中でも多くの用途が期待される、脂肪族ポリエーテルケトン、脂肪族ポリエーテルエーテルケトンなどに代表される、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーの合成については、未だ報告例が無い状況である。

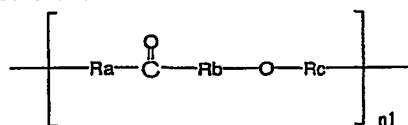
#### 発明の開示

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成する。即ち、本発明は、エンジニアプラスチックに代表される組成物の構成材料に利用可能な主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを提供する。

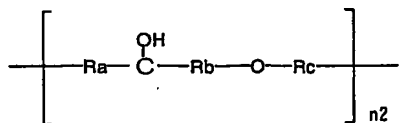
また、本発明は、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを構成成分として含む樹脂組成物を提供する。

すなわち本発明は、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で表される構造単位から構成されることを特徴とする主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーに関する。

一般式(1)



一般式(2)



式中、R a及びR bは、それぞれ独立に、置換或いは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を示し；R cは末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示し；n 1は1以上の整数を示し；n 2は0以

上の整数を示し；かつ、 $n_1 + n_2$  が 2 ～ 1000 の範囲にある。

また本発明は、前記一般式（１）及び（２）で表される構造単位において、 $R_a$  及び  $R_b$  が  $CH_2$  であり、 $R_c$  が単結合であることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、前記一般式（１）及び（２）で表される構造単位において、 $R_a$  および  $R_b$  が  $CH_2$  であり、 $R_c$  が  $-(CH_2)_m-O-$  で示され、ここで式中  $m$  は 1 ～ 20 の整数であることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、重量平均分子量が 74 ～ 1,000,000 の範囲にあることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、末端基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 、 $-COX$ 、 $-NH_2$  及び  $NC=O$  よりなる群から選ばれ、ここで  $R$  は置換又は未置換の炭化水素基を表し、 $X$  はハロゲン原子を表すことを特徴とする、前記ポリマーを提供する。

また本発明は、架橋構造を有することを特徴とする前記ポリマーを提供する。

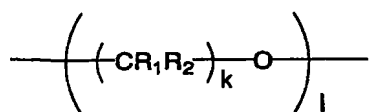
また本発明は、エーテル結合／ケトン基で示される、エーテル結合とケトン基との比率が 0.01 ～ 100 の範囲にあることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、前記一般式（１）で表される構造単位を繰り返し単位として実質的に構成されることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、触媒存在下で、原料として多価アルコールを重合反応させて得られることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

また本発明は、前記一般式（１）、前記一般式（２）及び下記一般式（３）で表される構造単位から構成されることを特徴とする前記ポリマーを提供する。

一般式（３）



一般式（１）～（３）中、 $R_a$  及び  $R_b$  は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基を示し； $R_c$  は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示し； $R_1$  及び  $R_2$  は、それ

ぞれ独立にHまたはアルキル基であり； $n_1$ 、 $k$ 、 $l$ はそれぞれ独立に1以上の整数、 $n_2$ は0以上の整数であり；かつ、 $n_1 + n_2$ および $l$ はそれぞれ独立に1～1000を示す。

またある実施態様において本発明は前記一般式（1）で表される構造単位を構成要素として含むことを特徴とする樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらに、導電粉体を含むことを特徴とする前記樹脂組成物を提供する。

また本発明は、前記導電粉体が、金属微粒子であることを特徴とする前記樹脂組成物を提供する。

また本発明は、前記導電粉体が、カーボンナノチューブであることを特徴とする前記樹脂組成物を提供する。

また本発明は、前記導電粉体として、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基で修飾されたカーボンナノチューブを用いることを特徴とする前記樹脂組成物を提供する。

また本発明は、前記官能基が、カルボン酸であることを特徴とする前記樹脂組成物を提供する。

本発明の樹脂組成物は、エンジニアプラスチックとして用いることができ、導電性粉体を含めることで導電性を持たせることができる。また導電粉体として、カーボンナノチューブを充填剤として用いることで、樹脂組成物に柔軟性を持たせることができる。このとき、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基で修飾されたカーボンナノチューブを用いると、より高密度に複合した樹脂組成物となる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1における、グリセリンと硫酸との混合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図2は、実施例1で得られた脂肪族ポリエーテルケトンの赤外吸収スペクトルを示す図である。

図3は、実施例2で得られた脂肪族ポリエーテルエーテルケトンの赤外吸収ス

ペクトルを示す図である。

図 4 は、実施例 3 で得られた脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとのブロック共重合体の赤外線スペクトルを示す図である。

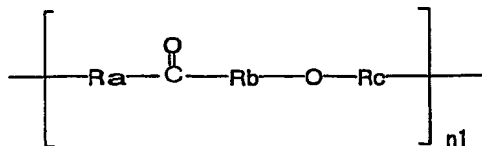
発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

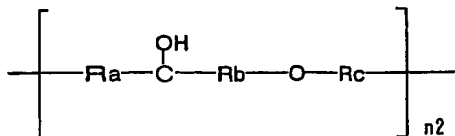
主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、基本骨格として、下記一般式（１）及び一般式（２）で表される２つの構造単位から構成されており、芳香環を含まないポリマーである。本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、例えば、ポリマーを硬化させる役割のケトン基と、ポリマーを軟化させる役割のエーテル結合と、が存在するために、それぞれの数を調整することで、熱的に安定を保ったまま、ポリマーの硬度等の力学的性質を制御することが可能であり、エンジニアプラスチックに代表される組成物の構成材料として有用な材料である。

一般式（１）



一般式（２）



一般式（１）及び（２）中、R a 及び R b は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基を示し、R c は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示す。n 1 は１以上の整数、n 2 は０以上の整数で、n 1 + n 2 は２～１０００を示す。

なお、本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーの構成単位の数に相当する、n 1 + n 2 の値としては、２～１００がより好ましく、更

に 2 ～ 50 が好ましい。

上記 2 価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基が挙げられ、直鎖状、分岐状、環状のいずれの脂肪族炭化水素基でもよいが、直鎖状の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。具体的には、例えば、炭素数 1 ～ 20 のアルキル鎖が挙げられる。また、末端にエーテル結合を有する 2 価の脂肪族炭化水素基としては、これらの脂肪族炭化水素基の末端にエーテル結合 (—O—) を有するものが挙げられる。

また、上記 2 価の脂肪族炭化水素基に置換され得る置換基としては、—COOR、—COX、—MgX、—X、—OR、—NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、—NCO、—NCS、—COOH、—OH、—O、—NH<sub>2</sub>、—SH、—SO<sub>3</sub>H、—R'CHOH、—CHO、—CN、—COSH、—SR、—SiR'<sub>3</sub>等が挙げられる。ここで、X はハロゲンを示し、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR'は、それぞれ独立に、置換又は未置換の炭化水素基を示す。

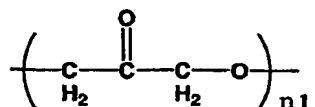
上記 R<sub>a</sub> 及び R<sub>b</sub> は、置換又は未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、具体的には、例えば、—CH<sub>2</sub>—、—CHNH<sub>2</sub>—、—C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—、—CHCN—、—C(CN)<sub>2</sub>—、—CHOH—、—C(OH)<sub>2</sub>—、—CO—、—CHSH—、—C(SH)<sub>2</sub>—、—CHCOOH—、—C(COOH)<sub>2</sub>—、—CHX—、—CX<sub>2</sub>—、が挙げられ、これらの繰り返しあるいはこれらの組合せでもよい。ここで、X はハロゲンを示す。

一方、R<sub>c</sub> の具体例としては、単結合の他、—R<sub>c</sub>'—O—で表現される末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基で、R<sub>c</sub>' としては、例えば、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—CHNH<sub>2</sub>—、—C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—、—CHCN—、—C(CN)<sub>2</sub>—、—CHOH—、—C(OH)<sub>2</sub>—、—CHSH—、—C(SH)<sub>2</sub>—、—CHCOOH—、—C(COOH)<sub>2</sub>—、—CHX—、—CX<sub>2</sub>—が挙げられ、これら R<sub>c</sub>' の繰り返しやこれらの組合せでもよい。また、—R<sub>c</sub>'—O—の繰り返しや、異なる R<sub>c</sub>' からなる—R<sub>c</sub>'—O—構造を組み合わせても良い。ここで、X はハロゲンを示す。

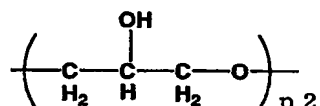
上記一般式 (1) 及び (2) で表される構造単位としては、具体的には、例えば、下記構造式 (1) および構造式 (2) で表される構造単位で構成されること

が好適に挙げられる。

構造式 (1)

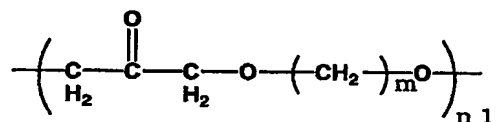


構造式 (2)



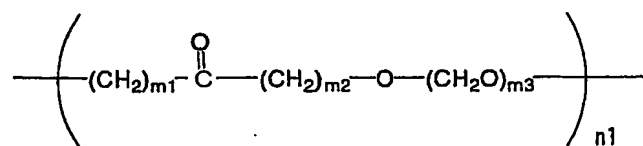
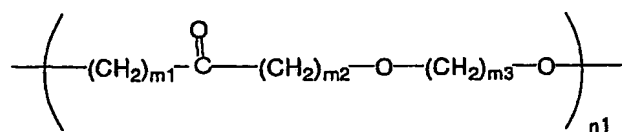
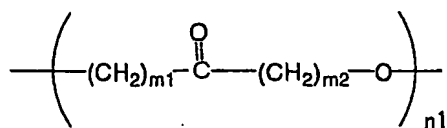
また、下記構造式 (3) で示される構造単位も好適である。ここで、m は 1 ～ 20 の整数である。なお、もう一方の構造単位はケトン基が水酸基に置き換わった構造式であるので省略する。

構造式 (3)



その他、一般式 (1) で表される構造単位としては、下記構造式で表される構造単位も挙げられる。なお、一般式 (2) で表される構造単位は、一般式 (1) のケトン基を水酸基に置き換えたものであるのでここでの記載は省略する。ここで、下記構造式中、m1、m2、m3 はそれぞれ独立に 1 ～ 20 の整数であり、n1 は省略したケトン基を水酸基に置き換えた構造式の個数 n2 との和 n1 + n2 が 2 ～ 1000 である。





本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、その末端基として、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ （Rは、置換又は未置換の炭化水素基を表す）、 $-\text{COX}$ （Xはハロゲン原子）、 $-\text{NH}_2$ 及び $\text{NCO}$ よりなる群から選択することができる。

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、重量平均分子量が74以上1,000,000以下であることが好ましく、より好ましくは74以上100,000以下であり、さらに好ましくは74以上5000以下である。

特に、構造式（1）と構造式（2）から構成される主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、重量平均分子量が74以上80,000以下であることが好ましく、より好ましくは74以上8000以下であり、さらに好ましくは74以上4000以下である。

また、構造式（3）と構造式（3）のケトン基が水酸基に置き換わった構造で構成される主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、重量平均分子量が230以上250,000以下であることが好ましく、より好ましくは230以上130,000以下であり、さらに好ましくは230以上70,000以下である。

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、エーテル結合とケトン基との比率（エーテル結合／ケトン基）が0.01～100であることが好ましく、より好ましくは0.04～25である。

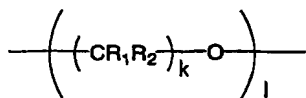
なお、後述するが一般に、ケトン基は、ポリマーの硬度を向上させ、エーテル基はポリマーの柔軟性を向上させる。従って、本発明の樹脂組成物においてケトン基の数とエーテル基の数を調整することで組成物の力学的強度を制御することが可能である。

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、一般式（1）及び一般式（2）で表される2つの構造単位から構成される。ただし、一般式（1）のみを繰り返し単位として構成したものであってもよい。また、同じ構造の当該構造単位のみが繰り返し構造単位として構成される重合体であってもよいし、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>が異なる構造の一般式（1）で表される構造単位同士の重合体であってもよい。

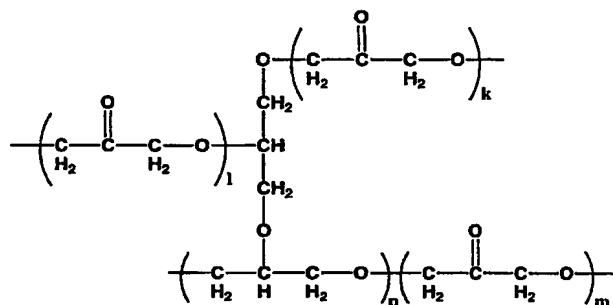
本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、一般式（1）および一般式（2）で表される構造単位と、他の構造単位（但し、芳香族基を含まない構造単位）との重合体であってもよい。

このような重合体として、具体的には、一般式（1）及び一般式（2）で表される構造単位と下記一般式（3）で表されるポリエーテルとで構成される重合体や、これらを要素とするブロック共重合体（ポリエーテルケトン部位と、ポリエーテルケトンのケトン基を水酸基に置き換えた部位と、ポリエーテル部位とからなるブロック共重合体）が挙げられる。これら重合体によるポリマーは、一般式（1）、（2）および（3）中で、n<sub>1</sub>、k、lはそれぞれ独立に1以上の整数で、n<sub>2</sub>は0以上の整数であり、kは1～20の整数、n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>は1～1000の整数（好ましくは1～500の整数）、lは1～1000の整数（好ましくは1～500の整数）である。ここで、一般式（3）中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立にHまたはアルキル基である。

一般式 (3)



本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、架橋構造を有していてもよい。ケトン基とエーテル結合を組み合わせた架橋構造をとることにより、より力学的にも熱的にも安定な組成物を得ることが可能となる。例えば、一般式 (1) で表される構造単位を、例えば、グリセリンや、脂肪族ジオールで架橋した架橋体が挙げられる。具体的には、下記構造で示されるように、構造式 (1) で表される構造単位を、グリセリンや、脂肪族ジオール化合物で架橋した架橋体が挙げられる。

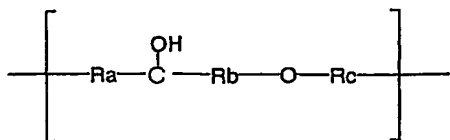


本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、水酸基を含まない状態に近づくと化学的に極めて安定なポリマーとなる。一方、水酸基を有することで、水溶性の安定したゲル状のポリマー（高分子ゲル）となる。このゲル状のポリマーは、粘性を持ち、塗布時や形成時に流動しないので、フィルムや構造物を作製するのに適している。塗布や形成後、加熱を施すことで、簡便に所望の形状に硬化すると共に、架橋構造を形成したポリマーからなる樹脂組成物を得ることができる。なお、この水酸基が、水酸基と反応できる官能基を持つ分子で化学修飾されていてもよい。

この水酸基は、一般式 (1) で表される構造単位において、完全にケトン基として合成されていない水酸基が残っている状態とすることができる。つまり、本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、当該ポリマーを構成する鎖中に、下記一般式 (4) で表される構造単位を有することができる。

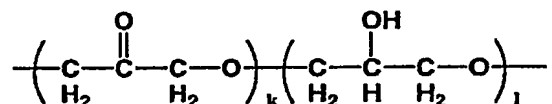
なお、完全にケトン基として合成せずに水酸基が残された状態とするので、下記一般式（４）で表される構造単位は、一般式（１）で表される構造単位に部分的に有することとなる。

一般式（４）



一般式（４）中、R a 及び R b は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、R c は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示す。なお、一般式（５）における R a、R b、及び R c は、一般式（１）における R a、R b、及び R c と同義である。

また、水酸基は、一般式（１）で表される構造単位とブロック共重合体を構成する他の構造単位に有していてもよい。具体的には、例えば、下記構造に示すように、構造式（２）で表される構造単位で構成されるポリエーテルケトンとポリエーテルとのブロック共重合体（一般式（１）で表される構造単位と一般式（３）で表される構造単位との重合体）におけるポリエーテル部位に水酸基を有することができる。



以上、説明した本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、エンジニアリングプラスチックに代表される構成材料として利用することができるほか、このポリマーを含んだ樹脂組成物も好適に利用することができる。  
主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーの製造方法

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、例えば、触媒の存在下で、多価アルコールを原料として、重合反応させることで得ることが可能であり、安価で、原料として石油ではなく多価アルコールを用いることができるので、工業生産に適した製造方法により得ることができる。

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、脱水反応

及び酸化反応を伴う重合反応により得られ、このような反応を生じさせる触媒としては、硫酸、硝酸、過酸化水素水、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CrO}_3\text{Cl}$ 、及び $\text{NaOCl}$ から選択することができる。特に、触媒として、硫酸を用いることが効率よく脱水反応及び酸化反応が生じやすく、安価で取り扱い性に優れるため好適である。

この触媒の使用量（添加量）は、高密度の強靱なプラスチックとする場合には、原料1gに対して0.1mg～100mgであることが好ましく、より好ましくは0.5mg～80mgであり、さらに好ましくは5mg～50mgである。触媒の量が少なすぎると重合反応が生じにくくなったり、逆に多すぎると得られるプラスチックが発泡してしまうことがある。逆に発砲状態のプラスチックとして利用する場合は、これより触媒を増やせばよい。

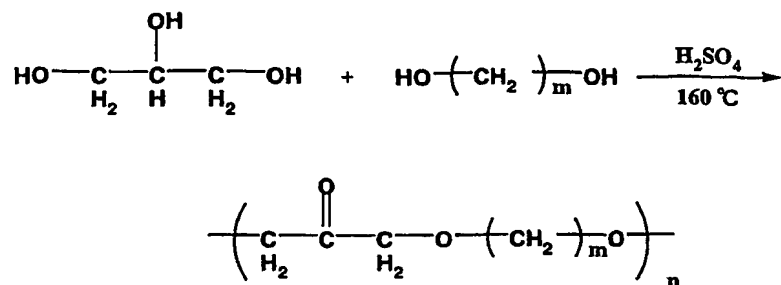
原料としての多価アルコールとしては、二級アルコールと一級アルコールとを一分子内に有する多価アルコールであることが好適であり、このような多価アルコールとしては、グリセリン、1, 3, 5-Trihydroxypentane、1, 2, 4-Trihydroxybutane、1, 2, 6-Trihydroxyhexaneが挙げられる。

ここで、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーにおいて、一般に、ケトン基はポリマーの硬度を向上させ、エーテル基はポリマーの柔軟性を向上させる。従って、それぞれの数を調整することで、ポリマーからなる組成物の硬度等の力学的性質を制御することが可能である。つまりポリマー中のエーテル結合の比率を増やせばポリマーからなる組成物の柔軟性は向上し、逆にケトン基の比率を増やせばポリマーからなる組成物の硬度は増す。

しかし、ケトン基は原料である多価アルコールからしか生成しない。このため、原料として、多価アルコールにジオール化合物（例えばエチレングリコールなど）を混ぜた混合物を用いて重合させると、ジオール化合物からはエーテル結合しか生まれないので、ポリマー分子中のエーテル結合の比率を増やすことができる。従って、多価アルコールとジオール化合物との混合比率を変えれば、ポリマーからなる組成物の柔軟性を制御することができる。

具体的には、例えば、多価アルコールとしてグリセリンとジオール化合物とを重合した場合、下記反応式で示すように、多価アルコールとジオール化合物とが

交互に重合すれば、ポリエーテルエーテルケトンを得ることができる。



また、多価アルコールとしてグリセリン $m$ 個を重合させた後に、ジオール化合物 $k$ 個が重合すると、ポリエーテルケトンとポリエーテルのブロック共重合体となる。

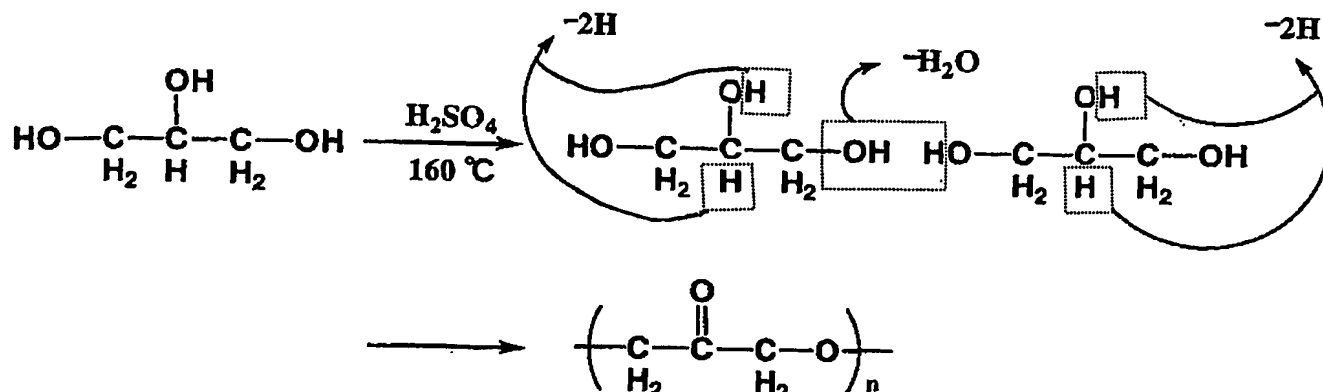
また、重合反応は、水酸基が残されるように行うことで、例えば、上述のように主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーとして水溶性の安定したゲル状物質を得ることが可能となる。

具体的には、例えば、触媒として硝酸等を用いた場合、硝酸の沸点は $120^\circ\text{C}$ なので、 $120^\circ\text{C}$ 以上の温度で加熱して、完全に原料（例えばグリセリンやジオール）が重合する前に触媒である硝酸を消失させることで、ケトン基として合成されず $-\text{OH}$ が部分的に残るゲル状態の高分子を得ることができる。

また、重合反応を生じさせるには、上記触媒を用いると共に、加熱することが好適である。加熱処理の手段をしては、特に制限はないが、電磁波による加熱が効率よく重合反応を生じさせることができる点で好適である。

本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーは、具体例を用いて説明すると、次のような反応機構により得られる。例えば、原料にグリセリン、脱水触媒に硫酸を用いた場合、下記反応式に示すように、一級アルコール間の脱水縮合反応と二級アルコールの酸化反応で進行する。脱水縮合反応では、硫酸の脱水作用でグリセリン分子の2つの一級アルコールから $\text{H}_2\text{O}$ 分子が脱離し、エーテル結合が生成する。酸化反応では二級アルコールである $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ から水素原子が二つ脱離し、ケトン基ができる。このときの生成物は脂肪族ポリエーテルケトンとなる。このとき、上述のように未反応の水酸基が存在していてもよい。さらには、この水酸基が水酸基と反応できる官能基を持つ分子で化学修

飾されていてもよい。また、一級アルコールと二級アルコール間で脱水縮合してもよく、さらには、二級アルコール間で脱水縮合してもよい。



このように、エンジニアプラスチックに代表される樹脂組成物の構成材料に利用可能な主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを、安価な原料で且つ簡便に合成できる。

#### 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、一般式（１）で示される構造単位を構成要素として含むものである。具体的には、例えば、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを含んで構成された樹脂組成物、水酸基を有するゲル状の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー（或いはグリセリンや、脂肪族ジオールとの混合物）を塗布或いは成形後に硬化させた架橋構造体からなる樹脂組成物などである。

本発明の樹脂組成物は、上述のようにケトン基とエーテル基のとの比率を変えることで、種々のエンジニアリングプラスチックとして利用することができる。また、その形状は特に制限はなく、任意の形状の成形体でもよいし、フィルムであってもよい。特に、水酸基を有するゲル状の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを基板上に塗布後に架橋させることで、例えば厚さ 1 nm ～ 1 mm のフィルムを簡易に成形可能である。

本発明の樹脂組成物には、導電粉体を含んでもよい。導電粉体は樹脂組成物中に含んでいけばよいが、上記主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー中に含まれることがよい。導電粉体を含ませることで、電極（電気化学測定用電極も含む）や、電磁シールド、フィルムなどの電氣的用途の部材に供す

ることができる。

導電粉体としては、例えば、銅、金、銀、等の金属微粒子が適宜使用できる。この導電粉体は樹脂組成物中に一様に分散している態様に限らず、例えば表面の濃度が他の部分より高くてもよい。

また、導電粉体としては、カーボンナノチューブを用いることもできる。カーボンナノチューブは、高い電気伝導性を有するだけでなく熱伝導性も有し、ゲージ物質である故に強靱性と柔軟性を併せ持つ。このため、カーボンナノチューブを本発明の樹脂組成物中に含ませることで、伝導性の向上や柔軟性の向上が得られ、より多様な用途に適用することができるようになる。主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基が結合されたカーボンナノチューブを、ポリマーの原料となる多価アルコールと混合して、ポリマーを形成し、これを樹脂組成物の原料とする場合には、該ポリマー形成に際し、多価アルコール同士の共重合と共に、多価アルコールとカーボンナノチューブに結合された官能基間、あるいはポリマー中に残存する置換基との間でも重合が生じ得る。

従って、形成されるポリマーは、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーとカーボンナノチューブと多価アルコールの重合体との複合的な構造を有する樹脂組成物を形成することとなる。このため、その化学構造式を特定して表現することは困難を伴うため、「導電粉体として、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基で修飾されたカーボンナノチューブを用いた」と表現する。そして、これにより得られた樹脂組成物は、ポリマーとカーボンナノチューブが複合した状態となるため、高い柔軟性を持つ一方で、高い耐熱性を有するものとなる。

このように、ポリマーの原料となる多価アルコールとの間で重合を生じさせるために、カーボンナノチューブに修飾する官能基としては、 $-COOR$ 、 $-COX$ 、 $-NCO$ （ $R$ は置換又は未置換の炭化水素基、 $X$ はハロゲン原子を示す）が挙げられ、カーボンナノチューブを比較的修飾しやすい $-COOH$ を選択すると重合が密に発生し、より複合度合いの高い構造を形成することが可能となり、特性を向上させることができる。

なお、カーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブでも、二層



以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、適宜、選択すればよい。また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通した形状のもの）、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、カーボンナノチューブとして用いることができる。

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレン又は金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、カーボンナノチューブとして用いることができる。

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その反応性から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

一方、従来、カーボンナノチューブを寄せ集めて相互に接触させることで、カーボンナノチューブ間の相互作用の効果を狙った構造体は、樹脂などで封止するなどしなければカーボンナノチューブの集積物が飛散してしまい安定な構造体を製造することができなかった。また、樹脂で封止する際には樹脂の塗布により、パターニングをする以前にカーボンナノチューブが流動してしまうとともに、カーボンナノチューブ相互の接触部位の間に樹脂が流入するため接続が失われてしまい、結局カーボンナノチューブの有効性を利用することができなかった。

また、予め樹脂溶液中にカーボンナノチューブを分散させた分散液を塗布した場合には、カーボンナノチューブの濃度をかなり高くしない限り、カーボンナノチューブ相互の接触は局所的あるいは分散した状態となってしまう。

そこで、上記主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーの合成時

において、例えば原料である多価アルコール（例えばグリセリン）中に、カーボンナノチューブを分散させ、触媒（例えば硫酸）を添加する。この状態で前記方法で重合を開始すれば、カーボンナノチューブが高密度に充填された構造体が製造できる。

このとき、原料である多価アルコール（以下、代表的な原料としてグリセリンで代用する）中でのカーボンナノチューブの分散率を向上させる目的と、前記ポリマー分子とカーボンナノチューブが化学的結合を行い、カーボンナノチューブとポリマーの結合力を向上させる目的で、カーボンナノチューブに $-COOH$ 基等の多価アルコールあるいは主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基を付加させたものを用いることがよい。

複数のカーボンナノチューブとポリマー分子が相互に結合する結合部位は、前記官能基が $-COOR$ （ $R$ は、置換又は未置換の炭化水素基）であり、前記ポリマー原料としてグリセリンを用いた場合、水酸基2つがカーボンナノチューブとの化学結合に寄与すれば $-COOCH_2CHOHCH_2OCO-$ あるいは $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OH$ となり、水酸基3つが架橋又はカーボンナノチューブとの化学結合に寄与すれば $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OCO-$ となる。架橋部位の化学構造は上記2つからなる群より選ばれるいずれかの化学構造であっても構わない。

特に、カーボンナノチューブを含む樹脂組成物のフィルムを製造する場合、基体の表面に、室温で硫酸を適量添加したグリセリンに、官能基を有するカーボンナノチューブを分散させた混合液を供給する供給工程で、基体の全面あるいはその表面の一部に、混合液による塗布膜を形成する。そして、続く重合工程で、この塗布後による塗布膜を熱硬化して、複数のカーボンナノチューブと本発明のポリマーとが相互に架橋した複合構造を構成するカーボンナノチューブフィルムを形成する。

そして、このフィルム状のカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を目的に応じたパターンにパターニングする。この段階では既に上記重合工程でカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層の構造自体が安定化しており、この状態でパターニングをするため、パターニング工程においてカーボンナノチューブが飛散してし

まうといった不具合が生じる懸念が無く目的に応じたパターンにパターニングすることが可能となる。

このパターニング工程としては、以下A及びBの2つの態様を挙げることができる。

態様A：前記基体表面における目的に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を目的に応じたパターンにパターニングする工程である態様。

目的に応じたパターンにパターニングする操作としては、前記パターニング工程がさらに、目的に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層の上に、マスク層（好ましくは、フォトレジスト等の樹脂層もしくは金属マスク）を設けるマスク形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ含有樹脂組成物層及びマスク層が積層された面に、ドライエッチングを行う（好ましくは、酸素分子のラジカルを照射。当該酸素分子のラジカルは、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。）ことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を除去する除去工程と、の2つの工程に分かれている態様が挙げられる。この場合、除去工程に引き続いてさらに、マスク層形成工程で設けられたマスク層が前記フォトレジスト等の樹脂層である場合には、樹脂層を剥離する樹脂層剥離工程を含むことで、パターニングされたカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を表出させることができる。

また、この態様においては、目的に応じたパターンにパターニングする操作としては、前記基体表面における目的に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を除去し、前記カーボンナノチューブ含有樹脂組成物層を目的に応じたパターンにパターニングする態様が挙げられる。

態様B：基体表面において、カーボンナノチューブをグリセリン等に分散させ、硫酸等の脱水触媒を添加した液（以下カーボンナノチューブ分散液）、もしくは、

前記ゲル状のポリマーにカーボンナノチューブを分散させ硫酸等の脱水触媒を添加したゲル（以下カーボンナノチューブ分散ゲル）を作製し、目的に応じたパターンに印刷する印刷工程と、カーボンナノチューブ分散液、もしくはカーボンナノチューブ分散ゲルを熱硬化させる熱硬化工程と、を含む工程である態様。

なお、パターンニングするには、A、Bいずれの態様でもかまわない。

本発明の樹脂組成物は、上記本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーの他に、他のポリマー（例えば、ポリエーテルなど）をブレンドして構成してもよい。また、異なる構成（一般式（1）におけるR a、R b、R cが異なる構成）の上記本発明の主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー同士をブレンドして構成してもよい。

以下、本発明の樹脂組成物の好適な各種特性を示すが、これに限定されるわけではない。

まず、分解温度は、300℃～600℃が好ましく、より好ましくは350℃～600℃である。ここで、分解温度は熱重量分析により測定することができる。

弾性率としては、0.1 GPa～1000 GPaが好ましく、より好ましくは1 GPa～1000 GPaである。ここで弾性率は、試料に付加加重をかけて応力を求め、その時のひずみを求めることにより測定することができる。

導電率としては、 $10^{-15} \text{ S/cm}$ ～100 S/cmが好ましく、より好ましくは $10^{-10} \text{ S/cm}$ ～100 S/cmである。ここで、導電率は、試料の電流－電圧特性及び試料の断面積を測定することで求めることができる。

その他、特性としては、常温・常圧下で、水、アルコール、アセトン、ケトン、含ハロゲン溶媒などの溶媒に不溶であることが挙げられる。

## 実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

### 実施例 1

原料として、グリセリン（関東化学製）1 ml と濃硫酸（60質量％水溶液、関東化学製）100  $\mu$  l を混ぜよく攪拌する。この混合液1 ml をガラス基板上

に滴下し、160℃で15分間加熱する。このようにして得られる生成物の赤外吸収スペクトル（図1参照）では、加熱前の赤外吸収スペクトル（図2参照）には見られない $1737\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル基の吸収、 $1120\text{ cm}^{-1}$ のエーテル基の吸収が観測されることから、構造式（2）で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトン（ $n:10$ 、重量平均分子量：720、エーテル基／ケトン基との比率1／1）が得られることが確認される。さらに、元素分析を行った結果、C：51wt%、H：8wt%、O：41wt%から構成されることがわかる。これらの値は構造式（2）からの計算値、C：50wt%、H：6%、O：44%とよく一致することからも、構造式（1）で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトンが得られたことが確認される。

この脂肪族ポリエーテルケトンからなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：1GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-10}\text{ S/cm}$

#### 実施例1-1

実施例1において、さらに、原料として、カルボン酸修飾カーボンナノチューブを0.15g使用する以外は、実施例1と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルケトンを得る。カルボン酸修飾カーボンナノチューブは、以下のように合成する。多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 $\mu\text{m}$ ；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成する。溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離する。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離する（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収することでカルボン酸修飾カーボンナノチューブを得る。

このカーボンナノチューブ分散脂肪族ポリエーテルケトンからなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：5 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-2}$  S/cm

#### 実施例 2

グリセリン（関東化学製）1 ml と 1, 10-デカンジオール（関東化学製）4 ml と濃硫酸（96質量%水溶液、関東化学製）100  $\mu$ l を混ぜよく攪拌する。この混合液 1 ml をガラス基板上に滴下し、160℃で15分間加熱する。このようにして得られる生成物の赤外吸収スペクトル（図3参照）では、1737  $\text{cm}^{-1}$  のカルボニル基の吸収、1118  $\text{cm}^{-1}$  のエーテル基の吸収が観測されることから、構造式（3）で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルエーテルケトン（m：40、n：5、重量平均分子量：9000、エーテル基／ケトン基との比率2／1）が得られることが確認される。

この脂肪族ポリエーテルエーテルケトンからなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：1 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-10}$  S/cm

#### 実施例 2-1

実施例 2 において、さらに、原料として、カルボン酸修飾カーボンナノチューブ（実施例 1-1 と同様にして作製されるカーボンナノチューブ）を 0.15 g 使用する以外は、実施例 2 と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルエーテルケトンを得る。

このカーボンナノチューブ分散脂肪族ポリエーテルエーテルケトンからなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：5 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-2}$  S/cm

#### 実施例 3

グリセリン（関東化学製）1 ml と濃硫酸（96質量%水溶液、関東化学製）

100  $\mu$ l を混ぜよく攪拌する。この混合液を、150℃で5分間加熱する（これを混合液Aとする）。また、エチレングリコール（関東化学製）1ml と濃硫酸（96質量%水溶液、関東化学製）100  $\mu$ l を混ぜよく攪拌する。この混合液を、150℃で5分間加熱する（これを混合液Bとする）。次に、混合液A 1ml と混合液B 1ml を混ぜよく攪拌したのち、ガラス基板上に滴下し、190℃で15分間加熱する。このようにして得られた生成物の赤外吸収スペクトル（図4参照）では、1733  $\text{cm}^{-1}$  のカルボニル基の吸収、1120  $\text{cm}^{-1}$  のエーテル基の吸収が観測されることから、構造式（2）で表される構造単位で構成される脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとからなるブロック共重合体（一般式（1）で表される構造単位と一般式（3）で表される構造単位とのブロック共重合体（ $n_1 : 60$ 、 $l : 40$ 、 $k : 2$ 、 $R_1$ 及び $R_2 : \text{H}$ 、重量平均分子量：6100、エーテル基／ケトン基との比率：100／40））が得られることが確認される。

このブロック共重合体からなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：1 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-10} \text{ S/cm}$

#### 実施例3-1

実施例3において、さらに、原料として、カルボン酸修飾カーボンナノチューブ（実施例1-1と同様に作製されたカーボンナノチューブ）を0.15g使用する以外は、実施例3と同様にして、カーボンナノチューブが分散された脂肪族ポリエーテルケトンとポリエーテルとからなるブロック共重合体を得る。

このカーボンナノチューブ分散ブロック共重合体からなるプラスチックの各種特性を以下に示す。

弾性率：5 GPa

熱分解温度：380℃

導電率： $10^{-2} \text{ S/cm}$

#### 実施例3-2

実施例3-1において、混合液A及びBにおける触媒として、濃硫酸の代わり

に濃硝酸（60質量％水溶液、関東化学製）を使用する以外は、実施例3と同様にして脂肪族ポリエーテルケトンと、OHを有するポリエーテルと、からなるブロック共重合体を得る。このブロック共重合体はゲル状物質である。但し、このブロック共重合体における脂肪族ポリエーテルケトン部位には部分的に、ケトン基が水酸基に置き換わった構造（一般式（5）で表される構造）を有している。

このゲル状物質を、基板上に塗布した後、150℃で加熱してフィルム状のプラスチック構造体を得る。これにより、容易に、上記実施例3-1と同様の特性を有するフィルム状のプラスチック構造体を得ることができる。

#### 産業上の利用性

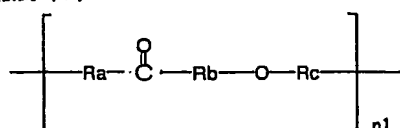
以上のように、本発明によれば、エンジニアプラスチックに代表される組成物の構成材料に利用可能な主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを提供することができる。また、この主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーを含む樹脂組成物を提供することができる。



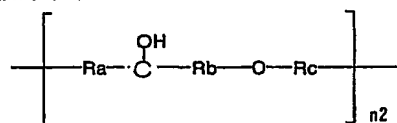
## 請求の範囲

1. 下記一般式（１）及び下記一般式（２）で表される構造単位から構成されることを特徴とする主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー：

一般式（１）



一般式（２）



式中、R a 及びR b は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基を示し；R c は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の２価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示し；n 1 は１以上の整数を示し；n 2 は０以上の整数を示し；かつ、n 1 + n 2 が２～１０００の範囲にある。

2. 前記一般式（１）及び（２）で表される構造単位において、R a 及びR b がC H<sub>2</sub>であり、R c が単結合であることを特徴とする請求項１に記載のポリマー。

3. 前記一般式（１）及び（２）で表される構造単位において、R a およびR b がC H<sub>2</sub>であり、R c が－（C H<sub>2</sub>）<sub>m</sub>－O－で示され、ここで式中mは１～２０の整数であることを特徴とする請求項１に記載のポリマー。

4. 重量平均分子量が７４～１，０００，０００の範囲にあることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のポリマー。

5. 末端基が、－OH、－COOH、－COOR、－COX、－NH<sub>2</sub>及びNC Oよりなる群から選ばれ、ここでRは置換又は未置換の炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表すことを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリマー。

6. 架橋構造を有することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載のポリマー。

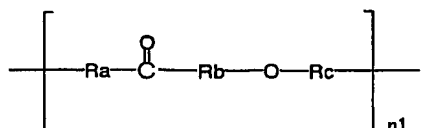
7. エーテル結合／ケトン基で示される、エーテル結合とケトン基との比率が、0.01～100であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー。

8. 前記一般式(1)で表される構造単位を繰り返し単位として実質的に構成されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のポリマー。

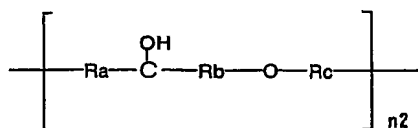
9. 触媒存在下で、原料として多価アルコールを重合反応させて得られることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のポリマー。

10. 下記一般式(1)、下記一般式(2)及び下記一般式(3)で表される構造単位から構成されることを特徴とする主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマー：

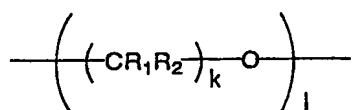
一般式(1)



一般式(2)



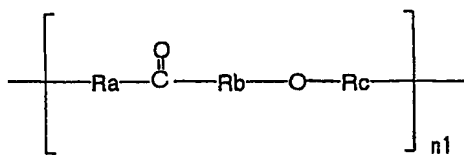
一般式(3)



式中、R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を示し；R<sub>c</sub>は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示し；R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立にHまたはアルキル基であり；n<sub>1</sub>、k、lはそれぞれ独立に1以上の整数、n<sub>2</sub>は0以上の整数であり；かつ、n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>およびlはそれぞれ独立に1～1000を示す。

11. 下記一般式(1)で表される構造単位を構成要素として含むことを特徴とする樹脂組成物：

一般式 (1)



式中、R a 及び R b は、それぞれ独立に、置換或いは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基を示し；R c は末端にエーテル結合を有する置換或いは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基、又は単結合を示し；n 1 は 1 以上の整数であり；かつ、n 1 は 2 ～ 1 0 0 0 を示す。

12. さらに、導電粉体を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の樹脂組成物。

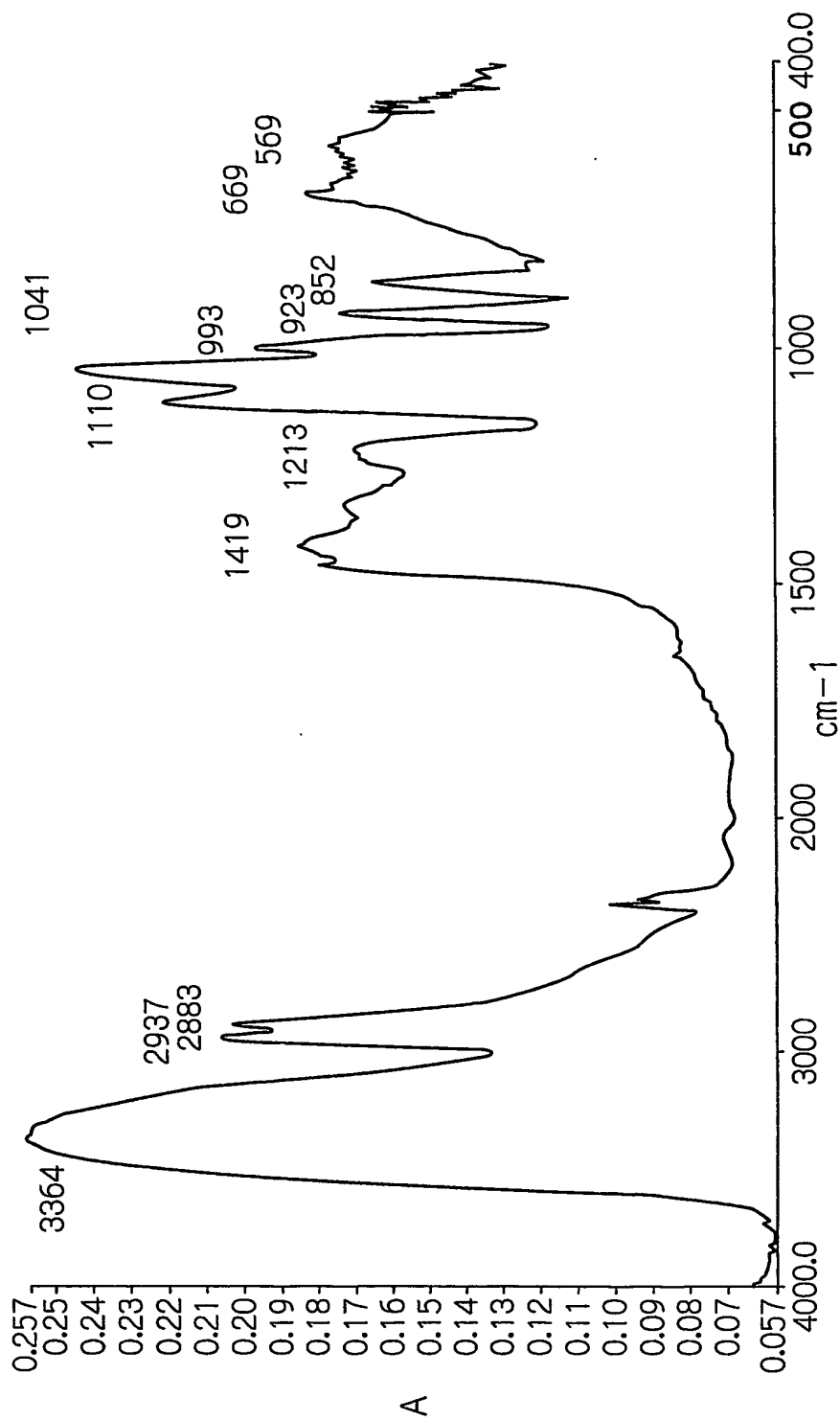
13. 前記導電粉体が、金属微粒子であることを特徴とする請求項 12 に記載の樹脂組成物。

14. 前記導電粉体が、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 12 に記載の樹脂組成物。

15. 前記導電粉体として、主鎖にケトン基とエーテル結合を有する脂肪族ポリマーと重合反応する官能基で修飾されたカーボンナノチューブを用いることを特徴とする請求項 12 に記載の樹脂組成物。

16. 前記官能基が、カルボン酸であることを特徴とする請求項 15 に記載の樹脂組成物。

图 1



—071802.SP-103/07/18-glycerine+H2SO4

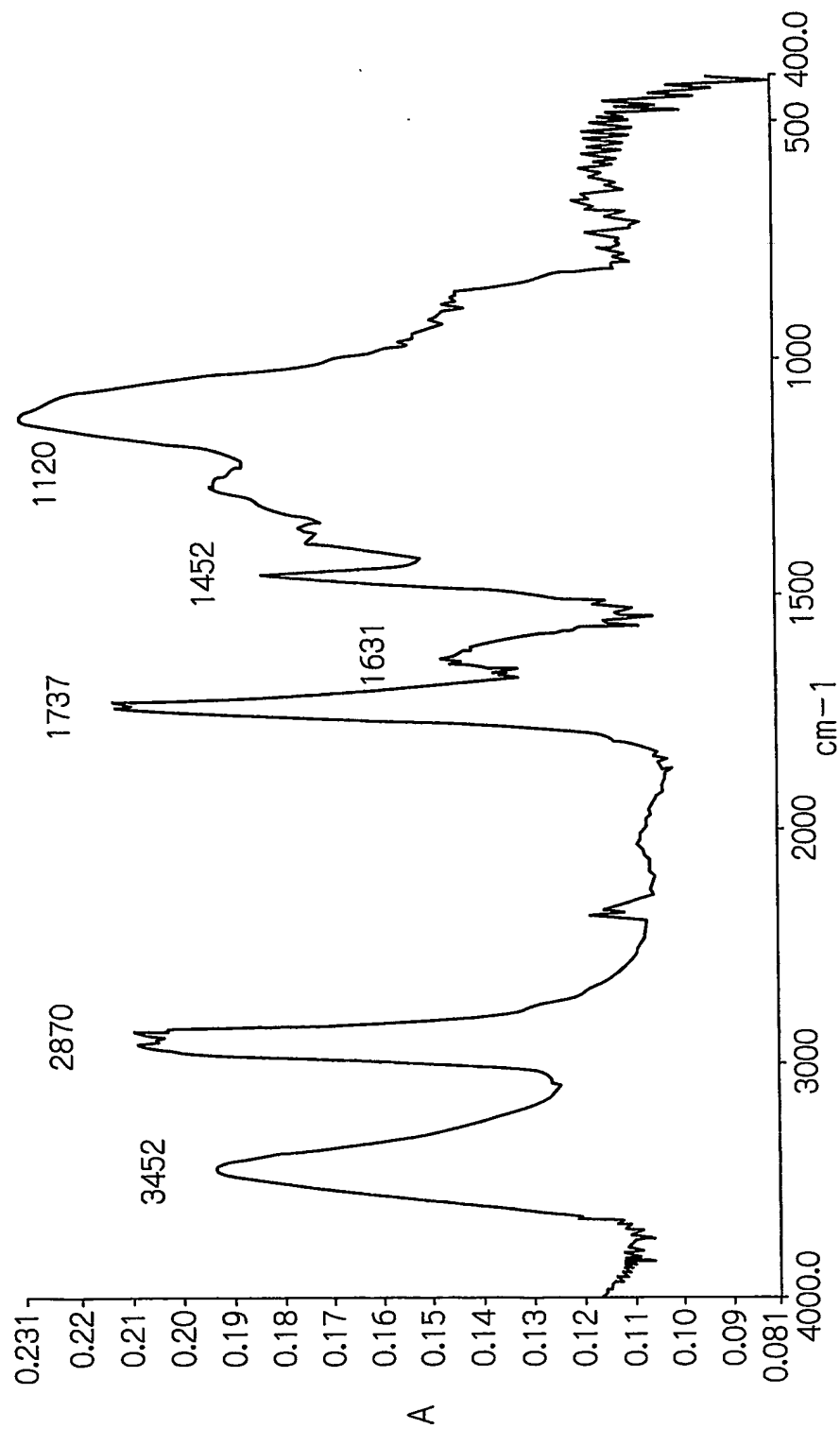
Instrument Model: System 2000 Date Created: Fri Jul 18 10:32:13 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\SHIGE\071802.SP

Analyst:

Description: glycerine+H2SO4

图2



——071601.SP-103/07/16-gly+H2SO4

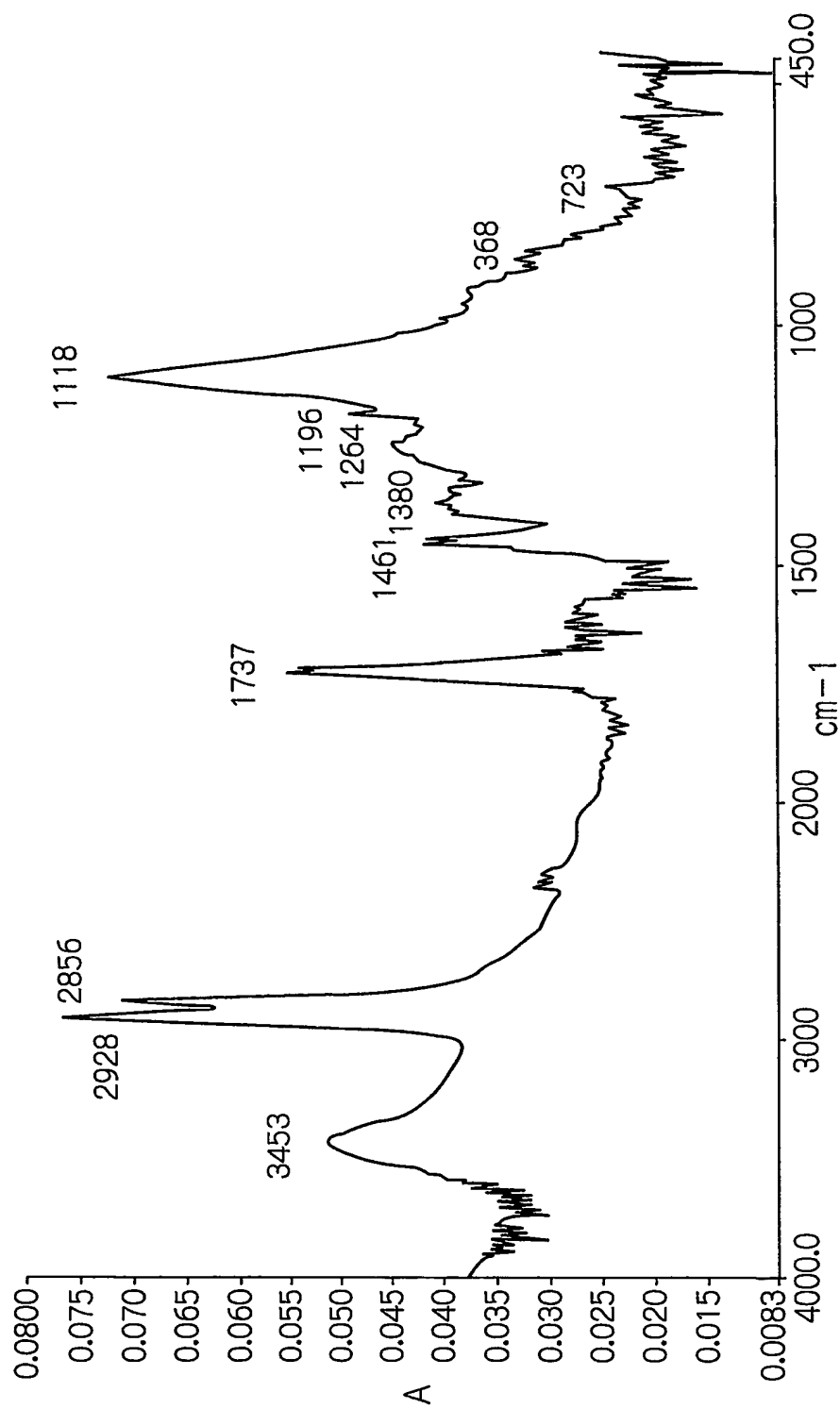
Instrument Model: System 2000 Date Created: Wed Jul 16 11:43:37 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\SHIGE\071601.SP

Analyst:

Description: gly+H2SO4

図3



— 072401.SP-103/07/24-gly+1,10-dd H2SO4

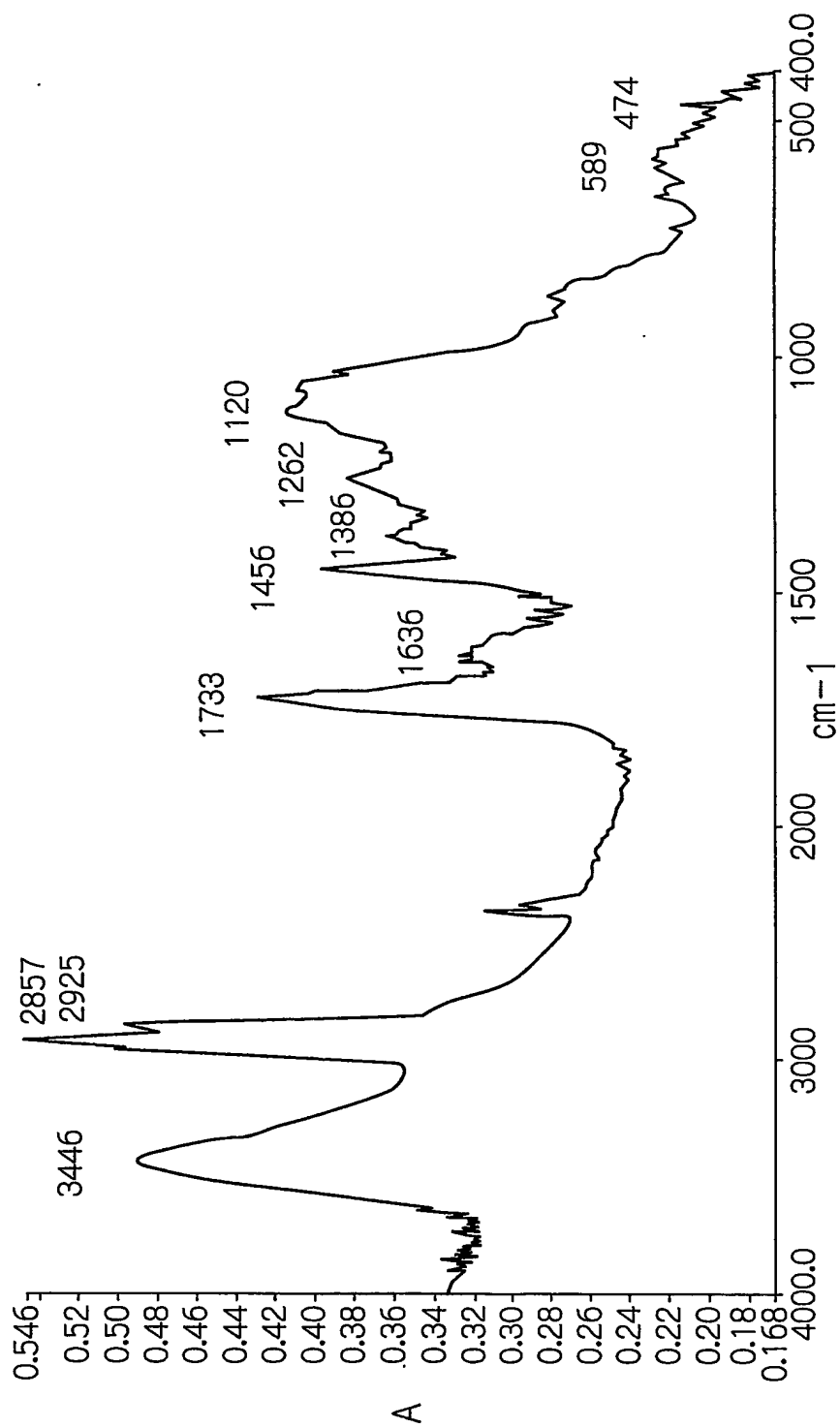
Instrument Model: System 2000 Date Created: Thu Jul 24 11:58:17 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: C:\PEL\_DATA\SPECTRA\KISHI\072401.SP

Analyst:

Description: gly+1,10-dd H2SO4

图4



—030929.sp-103/09/29-b

Instrument Model: System 2000 Date Created: Mon Sep 29 16:59:31 2003

Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Accumulations: 16 Spectrum Pathname: c:\pel\_data\spectra\shige\030929.sp

Analyst:

Description: b

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006338

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/34, C08G67/00, C08L71/08, C08K3/08, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/34, C08G67/00, C08L71/08, C08K3/08, C08K9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-182974 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims; full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-517071 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims; full text & WO 01/44348 A1 & US 2002/0007043 A1 & EP 1246861 A1	1-11
A	JP 08-244176 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims; full text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 July, 2004 (07.07.04)Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006338

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-003931 A (Kawasaki Steel Corp.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; full text (Family: none)	1-13
A	JP 09-059506 A (Kao Corp.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; full text (Family: none)	1-11
A	JP 11-181081 A (Toray Industries, Inc.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2004-059826 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>1</sup> C08G65/34、C08G67/00、C08L71/08、C08K3/08、C08K9/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>1</sup> C08G65/34、C08G67/00、C08L71/08、C08K3/08、C08K9/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	J P 2004-182974 A (三菱化学株式会社)、 2004.07.02、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-11
A	J P 2003-517071 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー)、2003.05.20、 特許請求の範囲及び全文、& WO 01/44348 A1 & U S 2002/0007043 A1 & EP 1246861 A1	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.07.2004	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 4 J 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 08-244176 A (株式会社クラレ) 、 1996. 09. 24、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-003931 A (川崎製鉄株式会社) 、 1999. 01. 06、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-13
A	J P 09-059506 A (花王株式会社) 、 1997. 03. 04、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-181081 A (東レ株式会社) 、 1999. 07. 06、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-11
PA	J P 2004-059826 A (住友ベークライト株式会社) 、2004. 02. 26、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーなし)	1-14